

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 728 466 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**28.08.1996 Bulletin 1996/35**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: **96400287.7**

(22) Date de dépôt: **12.02.1996**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

• **Cotteret, Jean**  
**F-78480 Verneuil sur Seine (FR)**

(30) Priorité: **27.02.1995 FR 9502270**

(74) Mandataire: **Andral, Christophe André Louis**  
**L'OREAL**  
**Centre de Recherche Charles Zviak**  
**Département Propriété Industrielle**  
**90, rue du Général Roguet**  
**92583 Clichy Cedex (FR)**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**F-75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Audousset, Marie-Pascale**  
**F-92600 Asnieres (FR)**

(54) **Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une base d'oxydation, un coupleur indolique et un coupleur hétérocyclique additionnel, et procédé de teinture**

(57) La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une base d'oxydation en association avec d'une part au moins un cou-

pleur indolique convenablement sélectionné et, d'autre part, au moins un coupleur hétérocyclique additionnel également convenablement sélectionné, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

**EP 0 728 466 A1**

## Description

La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une base d'oxydation en association avec d'une part au moins un coupleur indolique convenablement sélectionné et, d'autre part, au moins un coupleur hétérocyclique additionnel également convenablement sélectionné, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des dérivés indoliques et en particulier le 4-hydroxyindole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet allemand DE 3 031 709, DE 3 743 769, français FR 2 362 112 et européen EP 459 901, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant une base d'oxydation en association avec un coupleur hétérocyclique tel que par exemple le 4-hydroxy 1,2-méthylènedioxy benzène, le 4-amino 1,2-méthylènedioxy benzène, le 4-hydroxy indole ou la 6-hydroxybenzomorpholine. De telles compositions permettent d'atteindre des gammes variées de nuances mais elles ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la tenue des colorations obtenues vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

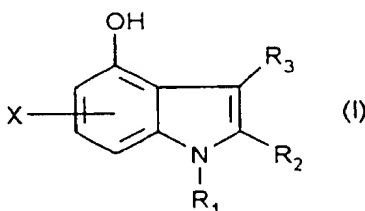
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en associant au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur indolique convenablement sélectionné et au moins un coupleur hétérocyclique additionnel également convenablement sélectionné, et différent dudit coupleur indolique.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

(a) au moins une base d'oxydation,

(b) au moins un coupleur indolique de formule (I) suivante et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

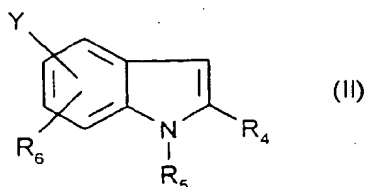
$R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , carboxyle

ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyle,

X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou acétylamino ;

(c) au moins un coupleur hétérocyclique additionnel choisi parmi :

(i) les dérivés indoliques de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

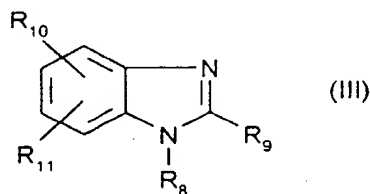
R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyle ;

Y représente un radical hydroxyle ou NHR<sub>7</sub> dans lequel R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

sous réserve que :

- lorsque R<sub>6</sub> désigne hydroxyle, alors il occupe la position 6, Y désigne hydroxyle et occupe la position 5 et R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent un atome d'hydrogène,
- lorsque Y désigne hydroxyle, alors il occupe la position 6 ou 7, et R<sub>6</sub> est différent d'hydroxyle,
- lorsque Y désigne amino, alors il occupe la position 4, 6 ou 7 ;

(ii) les dérivés de benzimidazole de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou phényle,

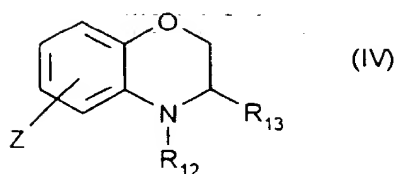
R<sub>10</sub> représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

R<sub>11</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

sous réserve que :

- lorsque R<sub>10</sub> désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- lorsque R<sub>10</sub> occupe la position 4, alors R<sub>11</sub> occupe la position 7,
- lorsque R<sub>10</sub> occupe la position 5, alors R<sub>11</sub> occupe la position 6 ;

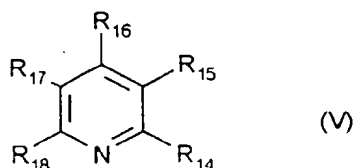
(iii) les dérivés de benzomorpholine de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
 $Z$  représente un radical hydroxyle ou amino ;

(iv) les dérivés de pyridine de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ ,  
 polyhydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$ , amino ou le groupement  $-OCH_2CH_2COCH_2CH_2OH$ ,

$R_{15}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, amino ou alkyle  
 en  $C_1-C_4$ ,

$R_{16}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

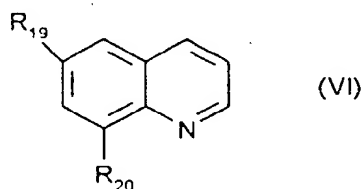
$R_{18}$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ ,  
 polyhydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$  ou amino,

sous réserve que lorsque  $R_{14}$  représente un radical polyhydroxyalcoxy ou le groupement  
 $-OCH_2CH_2COCH_2CH_2OH$ , alors  $R_{15}$  et  $R_{17}$  représentent un radical amino ;

et étant enfin entendu que ces composés de formule (V) ne comportent pas plus de deux groupements amino  
 (substitués ou non substitués) ou pas plus de deux groupements hydroxyle ou pas plus de un groupement amino  
 et un groupement hydroxyle par molécule, ces groupements amino et/ou hydroxyle étant obligatoirement en po-  
 sition méta l'un par rapport à l'autre ;

(v) les dérivés d'indoline choisis parmi la 6-hydroxy indoline, la 6-amino indoline, la 5,6-dihydroxyindoline, et leurs  
 sels d'addition avec un acide ;

(vi) les dérivés de quinoline de formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

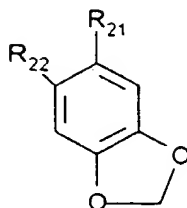


dans laquelle :

$R_{19}$  désigne un radical hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_4$ ,

$R_{20}$  désigne un atome d'hydrogène ou radical amino ;

(vii) les dérivés de sésamol de formule (VII) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(VII)

dans laquelle :

$R_{21}$  désigne un radical hydroxyle ou amino,

$R_{22}$  désigne un atome d'halogène ou radical alcoxy en  $C_1-C_4$ .

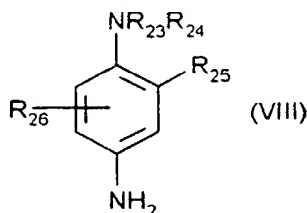
La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations aux nuances variées, peu sélectives et présentant d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (shampooings, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition.

La ou les bases d'oxydation utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorures, les bromures, les sulfates et les tartrates.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre des compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (VIII) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(VIII)

dans laquelle :

$R_{23}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ).

$R_{24}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ .

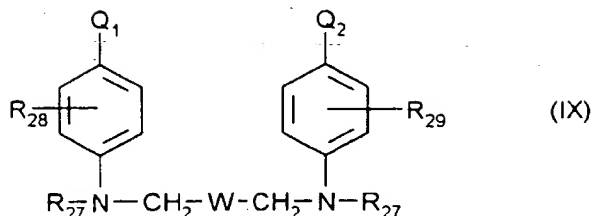
$R_{25}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ .

$R_{26}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Dans la formule (VIII) ci-dessus des paraphénylènediamines, et lorsque  $R_{26}$  est différent d'un atome d'hydrogène, alors  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent de préférence un atome d'hydrogène et  $R_{25}$  est de préférence identique à  $R_{26}$ , et lorsque  $R_{25}$  représente un atome d'halogène, alors  $R_{23}$ ,  $R_{24}$  et  $R_{26}$  représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (VIII) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la **N,N**-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre des compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IX) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



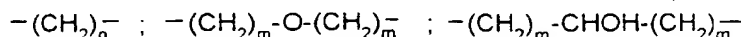
10 dans laquelle :

$Q_1$  et  $Q_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $NHR_{30}$  dans lequel  $R_{30}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

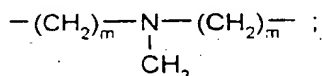
$R_{27}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont le reste amino peut être substitué,

$R_{28}$  et  $R_{29}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

$W$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



et

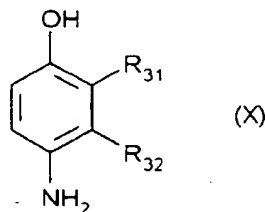


dans lesquels  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et  $m$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

30 Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (IX) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(éthyl)  $N,N'$ -bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (IX), le  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

40 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre des compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (X) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



50 dans laquelle :

$R_{31}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{32}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

55 monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{31}$  ou  $R_{32}$  représente un atome d'hydrogène ;

Parmi les para-aminophénols de formule (X) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre des compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre des compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide. Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les coupleurs indoliques de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 5-méthoxy indole, le 4-hydroxy 1-méthyl 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 2-éthoxy-carbonyl 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 4-hydroxy 2-méthyl indole, le 4-hydroxy 1-méthyl indole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés indoliques de formule (II) ci-dessus, utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels dans les compositions conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 6-hydroxy indole, le 7-amino indole, le 6-amino indole, le 7-hydroxy indole, le 7-éthyl 6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino indole, le 4-amino indole, le 6-hydroxy 1-méthyl indole, le 5,6-dihydroxy indole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzimidazole de formule (III) ci-dessus, utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels dans les compositions conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzomorpholine de formule (IV) ci-dessus, utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels dans les compositions conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer la 6-hydroxy benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy benzomorpholine, la 6-amino benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de pyridine de formule (V) ci-dessus, utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels dans les compositions conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 2,6-dihydroxy 3,4-diméthyl pyridine, la 3,5-diamino 2,6-diméthoxy pyridine, la 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)oxy 3,5-diamino pyridine, la 3-amino 2,6-diméthoxy 5-hydroxy pyridine, la 2,6-diamino pyridine, le 3-oxo 5-(3',5'-diamino 2'-pyridiloxy) pentanol, le 3-(3',5'-diamino 2'-pyridiloxy) 2-hydroxy propanol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de quinoline de formule (VI) ci-dessus, utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels dans les compositions conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer la 6-hydroxy quinoline, la 8-amino 6-méthoxy quinoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de sésamol de formule (VII) ci-dessus, utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels dans les compositions conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, le 1-amino 6-méthoxy 3,4-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention renferment au moins une des associations ternaires suivantes :

- (a) : paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 6-hydroxy indole ;

- (a) : paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

- (a) : paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 6-hydroxy benzomorpholine;

- 5
- (a) : para-aminophénol,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- 10
- (a) : 4-amino 3-méthyl phénol,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- 15
- (a) : 2-amino phénol,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- 20
- (a) : 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- (a) : 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

- 25
- (a) : 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy benzomorpholine;

- 30
- (a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- 35
- (a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 4- hydroxy benzimidazole ;

- 40
- (a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy benzomorpholine;

- (a) : 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 6-hydroxy indole ;

- 45
- (a) : 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 4- hydroxy benzimidazole ;

- 50
- (a) : paraphénylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy 1-N-méthyl indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- 55
- (a) : paraphénylènediamine
  - (b) : 4-hydroxy 2-méthyl indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- (a) : para-aminophénol,
- (b) : 4-hydroxy 1-N-méthyl indole,



(c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : para-aminophénol,

(b) : 4-hydroxy 2-méthyl indole,

(c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 4-amino 3-méthyl phénol,

(b) : 4-hydroxy 1-N-méthyl indole,

(c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 4-amino 3-méthyl phénol,

(b) : 4-hydroxy 2-méthyl indole,

(c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : paratoluylènediamine,

(b) : 4-hydroxy indole,

(c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : paratoluylènediamine,

(b) : 4-hydroxy indole,

(c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

(a) : paratoluylènediamine,

(b) : 4-hydroxy indole,

(c) : 6-hydroxy benzomorpholine.

(a) : 4-amino 3-méthyl phénol,

(b) : 4-hydroxy indole,

(c) : 6-hydroxy benzomorpholine;

(a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,

(b) : 4-hydroxy 1-méthyl indole,

(c) : 1-amino 6-méthoxy 3,4-méthylènedioxy benzène ;

(a) : 3,4-diamino pyrazole,

(b) : 4-hydroxy indole,

(c) : 2,6-diamino pyridine.

L'ensemble des bases d'oxydation conformes à l'invention représente de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le ou les coupleurs indoliques de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Le ou les coupleurs hétérocycliques additionnels conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en  $C_1$  -  $C_4$ , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

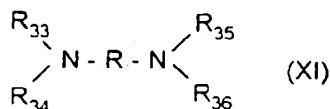
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou

alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XI) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub> et R<sub>36</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres bases d'oxydation et/ou d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association ternaire conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture

des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

### EXEMPLES 1 à 5 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a réalisé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4	5
Para-aminophénol	0,2				
Dichlorhydrate de 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl) para phénylènediamine		0,3			
4-amino 3-méthyl phénol			0,3		
Dichlorhydrate de 2,6-diméthyl para phénylènediamine				1,0	
Dichlorhydrate de 3,4-diamino pyrazole					0,3
4-hydroxy indole	0,1	0,2	0,25		0,05
4-hydroxy 1-méthyl indole				0,5	
6-hydroxy indole	0,1				
Bromhydrate de 4-hydroxy benzimidazole		0,1			
6-hydroxy benzomorpholine			0,05		
Chlorhydrate de 1-amino 6-méthoxy 3,4- méthylènedioxy benzène				0,5	
2,6-diamino pyridine					0,25
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN 012 par la société AKZO 7,0 g
- Lauryl amino succinate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
- Propylèneglycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7,0 g
- Dipropylèneglycol 0,5 g

- Monométhyléther de propylèneglycol 9,0 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A. 0,455 g M.A.
- Acétate d'ammonium 0,8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s.
- 5 - Parfum, conservateur q.s.
- Ammoniaque à 20 % de NH<sub>3</sub> 10,0 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale avec une quantité égale en poids d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

10 Chaque composition résultante présentait un pH d'environ 10,2 et a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs, naturels ou permanents. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS	NUANCE SUR CHEVEUX PERMANENTES
1	beige cuivré irisé léger	irisé légèrement cuivré
2	cendré bleuté léger	cendré bleuté puissant
3	irisé léger	irisé
4	blond foncé cendré mat	châtain naturel mat
5	rose fuchsia puissant	rose fuchsia très puissant

#### 25 **EXEMPLE 6 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE**

On a réalisé la composition tinctoriale suivante (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	6
Dichlorhydrate de 2,6-diméthyl paraphénylènediamine	0,5
4-hydroxy indole	0,3
6-hydroxy indole	0,2
Support de teinture	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

(\*\*) : Support de teinture :

- 50 - Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glucérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN 012 par la société AKZO 7,0 g
- 55 - Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g

- Propylèneglycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7,0 g
- Dipropylèneglycol 0,5 g
- Monométhyléther de propylèneglycol 9,0 g
- 5 - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A. 0,455 g M.A.
- Acétate d'ammonium 0,8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s.
- Parfum, conservateur q.s.
- 10 - Monoéthanolamine q.s.p. pH 9,8

Au moment de l'emploi, on a mélangé la composition tinctoriale avec une quantité égale en poids d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids), et dont le pH avait été ajusté entre 1 et 1,5 par 2,5 g d'acide orthophosphorique pour 100 g d'eau oxygénée.

La composition résultante présentait un pH de 6,6 et a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs, naturels ou permanents. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

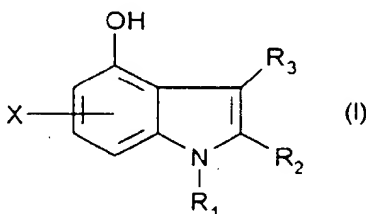
EXEMPLE	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS	NUANCE SUR CHEVEUX PERMANENTES
6	blond foncé cendré irisé	châtain clair cendré violacé

## Revendications

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

(a) au moins une base d'oxydation,

(b) au moins un coupleur indolique de formule (I) suivante et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

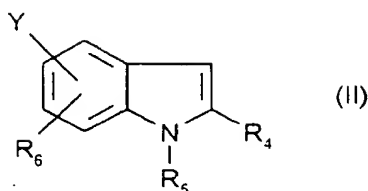
R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxyle ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyle,

X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou acétylamino ;

(c) au moins un coupleur hétérocyclique additionnel choisi parmi :

(i) les dérivés indoliques de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle : R4 et R5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

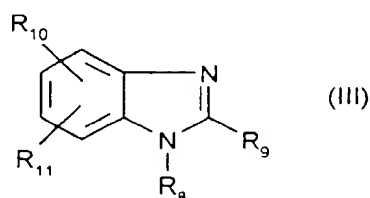
R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyle ;

Y représente un radical hydroxyle ou NHR<sub>7</sub> dans lequel R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

sous réserve que :

- lorsque R<sub>6</sub> désigne hydroxyle, alors il occupe la position 6, Y désigne hydroxyle et occupe la position 5 et R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent un atome d'hydrogène,
- lorsque que Y désigne hydroxyle, alors il occupe la position 6 ou 7, et R<sub>6</sub> est différent d'hydroxyle,
- lorsque Y désigne amino, alors il occupe la position 4, 6 ou 7 ;

(ii) les dérivés de benzimidazole de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou phényle,

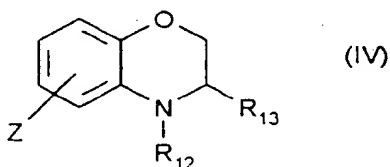
R<sub>10</sub> représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

R<sub>11</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

sous réserve que :

- lorsque R<sub>10</sub> désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- lorsque R<sub>10</sub> occupe la position 4, alors R<sub>11</sub> occupe la position 7,
- lorsque R<sub>10</sub> occupe la position 5, alors R<sub>11</sub> occupe la position 6;

(iii) les dérivés de benzomorpholine de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

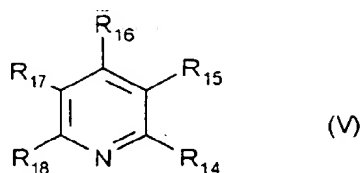


dans laquelle :

R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Z représente un radical hydroxyle ou amino ;

(iv) les dérivés de pyridine de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino ou le groupement -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,

R<sub>15</sub> et R<sub>17</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, amino ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>16</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

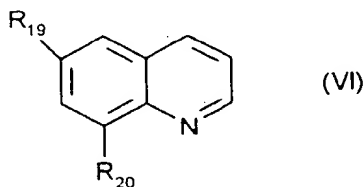
R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou amino,

sous réserve que lorsque R<sub>14</sub> représente un radical polyhydroxyalcoxy ou le groupement -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, alors R<sub>15</sub> et R<sub>17</sub> représentent un radical amino ;

et étant enfin entendu que ces composés de formule (V) ne comportent pas plus de deux groupements amino (substitués ou non substitués) ou pas plus de deux groupements hydroxyle ou pas plus de un groupement amino et un groupement hydroxyle par molécule, ces groupements amino et/ou hydroxyle étant obligatoirement en position méta l'un par rapport à l'autre ;

(v) les dérivés d'indoline choisis parmi la 6-hydroxy indoline, la 6-amino indoline, la 5,6-dihydroxyindoline, et leurs sels d'addition avec un acide ;

(vi) les dérivés de quinoline de formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

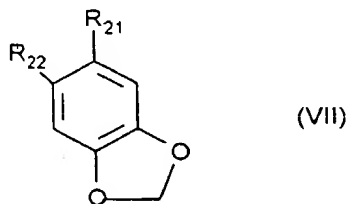


dans laquelle :

R<sub>19</sub> désigne un radical hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>20</sub> désigne un atome d'hydrogène ou radical amino ;

(vii) les dérivés de sésamol de formule (VII) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>21</sub> désigne un radical hydroxyle ou amino,

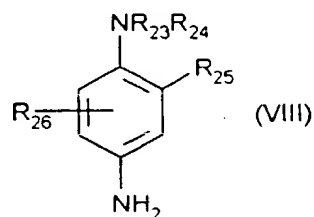
R<sub>22</sub> désigne un atome d'halogène ou radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les



bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés répondant à la formule (VIII) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_{23}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ).

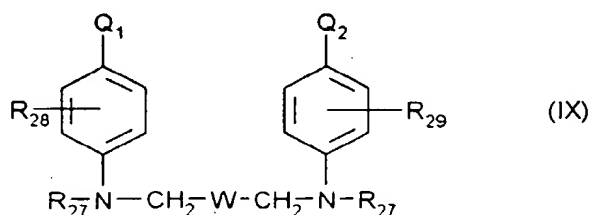
$R_{24}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ .

$R_{25}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ .

$R_{26}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (VIII) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la **N,N**-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino benzène, le **N,N'**-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) **N,N'**-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés répondant à la formule (IX) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



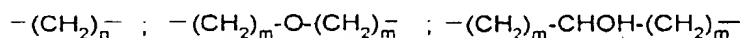
dans laquelle :

$Q_1$  et  $Q_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $NHR_{30}$  dans lequel  $R_{30}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

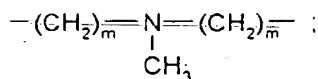
$R_{27}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont le reste amino peut être substitué.

$R_{28}$  et  $R_{29}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

$W$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

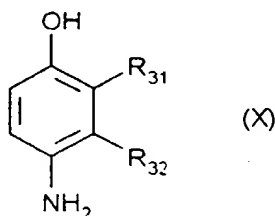


et



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formules (IX) sont choisies parmi le **N,N'**-bis-(β-hydroxyéthyl) **N,N'**-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la **N,N'**-bis-(β-hydroxyéthyl) **N,N'**-bis-(4'-aminophényl) éthylenediamine, la **N,N'**-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la **N,N'**-bis-(β-hydroxyéthyl) **N,N'**-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la **N,N'**-bis-(4-méthylamino phényl) tétraméthylènediamine, la **N,N'**-bis-(éthyl) **N,N'**-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylenediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (X) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_{31}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle( $C_1$ - $C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

$R_{32}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle( $C_1$ - $C_4$ ),

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{31}$  ou  $R_{32}$  représente un atome d'hydrogène ;

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (X) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
9. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les ortho-aminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
10. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi la 2,5-diaminopyridine, la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les coupleurs indoliques de formule (I) sont choisis parmi le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 5-méthoxy indole, le 4-hydroxy 1-méthyl 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxy indole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 4-hydroxy 2-méthyl indole, le 4-hydroxy 1-méthyl indole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés indoliques de formule (II), utilisés à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels, sont choisis parmi le 6-hydroxy indole, le 7-amino indole, le 6-amino indole, le 7-hydroxy indole, le 7-éthyl 6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino indole, le 4-amino indole, le 6-hydroxy 1-méthyl indole, le 5,6-dihydroxy indole, et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole de formule (III), utilisés à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels, sont choisis parmi le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine de formule (IV), utilisés à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels, sont choisis parmi la 6-hydroxy benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy benzomorpholine, la 6-amino benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les dérivés de pyridine de formule (V), utilisés à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels, sont choisis parmi la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 2,6-dihydroxy 3,4-diméthyl pyridine, la 3,5-diamino 2,6-diméthoxy pyridine, la 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)oxy 3,5-diamino pyridine, la 3-amino 2,6-diméthoxy 5-hydroxy pyridine, la 2,6-diamino pyridine, le 3-oxo 5-(3',5'-diamino 2'-pyridyloxy) pentanol, le 3-(3',5'-diamino 2'-pyridyloxy) 2-hydroxy propanol, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les dérivés de quinoline de formule (VI), utilisés à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels, sont choisis parmi la 6-hydroxy quinoline, la 8-amino 6-méthoxy quinoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol de formule (VII), utilisés à titre de coupleurs hétérocycliques additionnels, sont choisis parmi le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, le 1-amino 6-méthoxy 3,4-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une des associations ternaires suivantes :

- (a) : paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 6-hydroxy indole ;

- (a) : paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

- (a) : paraphénylènediamine,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 6-hydroxy benzomorpholine ;

- (a) : para-aminophénol,
- (b) : 4-hydroxy indole,
- (c) : 6-hydroxy indole ;

- (a) : 4-amino 3-méthyl phénol,

(b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 2-amino phénol,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

(a) : 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy benzomorpholine ;

(a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

(a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy benzomorpholine ;

(a) : 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,  
 (b) : 4-hydroxy indole,  
 (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

(a) : paraphénylènediamine,  
 (b) : 4-hydroxy 1-N-méthyl indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : paraphénylènediamine  
 (b) : 4-hydroxy 2-méthyl indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : para-aminophénol,  
 (b) : 4-hydroxy 1-N-méthyl indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : para-aminophénol,  
 (b) : 4-hydroxy 2-méthyl indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

(a) : 4-amino 3-méthyl phénol,  
 (b) : 4-hydroxy 1-N-méthyl indole,  
 (c) : 6-hydroxy indole ;

- (a) : 4-amino 3-méthyl phénol,
- (b) : 4-hydroxy 2-méthyl indole,
- (c) : 6-hydroxy indole ;

- 5
- (a) : paratoluylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy indole ;

- 10
- (a) : paratoluylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 4-hydroxy benzimidazole ;

- 15
- (a) : paratoluylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy benzomorpholine ;

- 20
- (a) : 4-amino 3-méthyl phénol,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 6-hydroxy benzomorpholine ;

- 25
- (a) : 2,6-diméthyl paraphénylènediamine,
  - (b) : 4-hydroxy 1-méthyl indole,
  - (c) : 1-amino 6-méthoxy 3,4-méthylènedioxy benzène ;

- 30
- (a) : 3,4-diamino pyrazole,
  - (b) : 4-hydroxy indole,
  - (c) : 2,6-diamino pyridine.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs indoliques de formule (I) représentent de 0,0001 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs indoliques de formule (I) représentent de 0,005 à 3 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques additionnels représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 28 et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant

qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

31. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 28 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 40 0287

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DE-A-39 30 446 (L'OREAL)  * page 4, ligne 29 - ligne 32; exemple 22 * * page 3, ligne 67 - page 4, ligne 2 *	1,12,13, 21-23, 25-31	A61K7/13
X	EP-A-0 465 340 (L'OREAL) * revendications *	1-31	
X	EP-A-0 465 339 (L'OREAL) * revendications 1-28 *	1-31	
A	DE-A-37 43 769 (WELLA AG) * revendications 1,3,9 *	1-4,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 3 Juin 1996	Examineur Loiselet-Taisne, S
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1501 03/92 (POMC02)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**